## PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

H01J 37/32, C23C 14/02, 14/35

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 97/22988

A1

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

26. Juni 1997 (26.06.97)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP96/05032

(22) Internationales Anmeldedatum:

15. November 1996

(15.11.96)

(81) Bestimmungsstaaten: US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,

(30) Prioritätsdaten:

195 46 826.0

15. December 1995 (15.12.95)

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Leonrodstrasse 54, D-80636 München (DE).

(72) Erfinder; und

GOEDICKE, Klaus (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): [DE/DE]; Pfeifferhannsstrasse 18, D-01307 Dresden (DE). FIETZKE, Fred [DE/DE]; Leisniger Strasse 63, D-01127 Dresden (DE). RESCHKE, Jonathan [DE/DE]; Am Wohnheim 4, D-01307 Dresden (DE). HEMPEL, Wolfgang [DE/DE]; Gostritzer Strasse 2A, D-01217 Dresden (DE). SCHEFFEL, Bert [DE/DE]; Taubenheimer Strasse 5, D-01324 Dresden (DE). METZNER, Christoph [DE/DE]; Birkenstrasse 9, D-01474 Pappritz (DE). SCHILLER, Siegfried [DE/DE]; Plattleite 17, D-01324 Dresden (DE).

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR PRE-TREATMENT OF SUBSTRATES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND EINRICHTUNG ZUR VORBEHANDLUNG VON SUBSTRATEN

#### (57) Abstract

Known methods and devices for pre-treatment of electrically conducting and non-conducting substrates require a relatively high level of technical outlay and are difficult to incorporate into the following coating process. Pre-treatment frequently does not ensure the adhesion required for coating. The invention proposes to maintain a low pressure glow discharge between the substrate to be cleaned and a counter-electrode. The substrate is periodically alternately switched as a cathode or anode, the frequency of the alternation being set in the range of from 1 Hz to 1000 Hz and the pulse lengths and/or the discharge voltage being independently adjustable. The method is used as a preliminary process for the coating of substrates which require an adhesive layer. Cutting tools, in particular, made of steel, hard metal or ceramic are treated before being coated.

#### (57) Zusammenfassung

Die bekannten Verfahren und Einrichtungen zur Vorbehandlung elektrisch leitender und nichtleitender Substrate erfordern einen relativ hohen technischen Aufwand und sind schwer mit dem nachfolgenden Beschichtungsprozeß zu kombinieren. Die Vorbehandlung garantiert oft nicht die für die Beschichtung erforderliche Haftfestigkeit. Erfindungsgemäß wird zwischen dem zu reinigenden Substrat und einer Gegenelektrode eine Niederdruck-Glimmentladung aufrechterhalten. Dabei wird das Substrat periodisch abwechselnd als Katode oder Anode geschaltet, wobei die Frequenz des Polwechsels im Bereich von 1

Hz bis 1000 kHz eingestellt wird und die Pulslängen und/oder die Entladungsspannung einzeln einstellbar ist. Das Verfahren wird als Vorprozeß zum Beschichten von Substraten, die eine haftfeste Schicht erfordern, angewendet. Es werden besonders Schneidwerkzeuge aus Stahl, Hartmetall oder Keramik vor dem Beschichten behandelt.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	СB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungam	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italica	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumanien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	Li	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Мопасо	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolci	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Victnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

WO 97/22988 PCT/EP96/05032

### Verfahren und Einrichtung zur Vorbehandlung v n Substraten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und die dazugehörige Einrichtung zur Vorbehandlung elektrisch leitfähiger oder elektrisch isolierender Substrate im Vakuum. Bevorzugtes Anwendungsgebiet ist die Behandlung von Oberflächen, welche in einem anschließenden Vakuumbeschichtungsprozeß mit einem haftfesten Überzug versehen werden sollen. Nach dem Verfahren werden beispielsweise Werkzeuge aus Stahl, Hartmetall oder Keramik behandelt.

Es ist bekannt (R.A. Haefer: Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie, Teil I, S. 30 ff, Springer-Verlag, Berlin 1987), daß im Vakuum zu beschichtende Substrate einem mehrstufigen Vorbehandlungsprozeß unterworfen werden müssen. Dieser besteht meist aus einem oder mehreren mechanischen oder chemischen Reinigungsschritten sowie einer anschließenden Vakuumbehandlung in der Beschichtungsanlage. Hier werden störende Oberflächenschichten, z.B. Wasserhäute oder dünne Oxidschichten, beseitigt, gegebenenfalls Keimstellen für die abzuscheidende Schicht geschaffen oder sogar haftverbessernde Zwischenschichten aufgebracht.

In Abhängigkeit von der elektrischen Leitfähigkeit der Substrate sind verschiedene Verfahren zur Vakuum-Vorbehandlung entwickelt worden.

20

25

30

35

Elektrisch isolierende Substrate wie Glas oder Oxidkeramiken werden häufig durch eine Glimmentladung gereinigt, welche zwischen dem geerdeten Substrathalter als Anode und einer speziellen Glimmelektrode als Katode in einem Arbeitsgas, vorzugsweise Argon, im Druckbereich von 10 Pa gezündet wird. Dabei wird das Substrat von Elektronen getroffen, die vor allem die Desorption von Fremdschichten, insbesondere der Wasserhaut, bewirken und das Substrat aufheizen. Weiterhin können durch Zerstäubung von Elektrodenmaterial Kondensationskeime entstehen. Der wesentliche Nachteil dieses Verfahrens besteht in den geringen erzielbaren Stromdichten und damit seiner geringen Effizienz. Weiterhin ist es nicht möglich, thermisch stabile Fremdschichten, z.B. aus Oxiden, durch Elektronenbeschuß des Substrates zu entfernen.

Elektrisch leitfähige Substrate wie Metalle werden am einfachsten durch einen Zerstäubungsprozeß vorbehandelt. Die hierzu notwendige Entladung wird zwischen dem negativ vorgespannten Substrat als Katode sowie der geerdeten Vakuumkammer oder einer Ätzelektrode als Anode gezündet. Durch lonenbeschuß am Substrat werden vor allem Fremdatome durch Zerstäuben abgetragen und die Oberfläche des Substrates aktiviert. Weitere Teilchen und Strahlungsquanten des Plasmas unterstützen die Aktivierung durch Wechselwirkung mit der Substratoberfläche.

Es ist bekannt, die Wirkung der Vorbehandlung in Abhängigkeit vom Substratmaterial durch den Einsatz eines reduzierend oder oxidierend wirkenden Gasgemisches zu steigern (DE 31 44 192).

Es ist weiterhin bekannt, daß die Überlagerung eines Magnetfeldes, insbesondere nach dem Magnetronprinzip, zu einer Verstärkung der Entladung und damit zu einer Intensivierung der Vorbehandlung führt (DD 136 047).

Die Substrat-Vorbehandlung durch eine Gleichstrom-Glimmentladung weist häufig Prozeß-Instabilitäten auf. Sie haben ihre Ursache in der elektrischen Aufladung isolierender Bereiche der Substratoberfläche, z.B. oxidischer Inseln, und dem dadurch bedingten Umschlagen der Glimmentladung in eine Bogenentladung. Diese als "arcing" bezeichnete Erscheinung verhindert nicht nur die Abtragung von Fremdschichten, sondern führt zu einer lokalen Schädigung der Substrat-Oberfläche.

Ein bekanntes Verfahren, welches diese Nachteile überwindet, ist das Vorbehandeln in einem RF-Plasma, vorzugsweise bei einer Frequenz von 13,56 MHz. Für isolierende Substrate muß generell ein RF-Plasma angewandt werden. Bei geeigneter Gestaltung der Elektrodenflächen bildet sich eine sogenannte Selbstbias-Spannung aus, die einen Strom beschleunigter Ionen zum Substrat erzeugt. Dadurch werden zahlreiche Elementarprozesse ausgelöst, die zu einer Reinigung der Substrat-Oberfläche durch Zerstäuben und zu einer Aktivierung der Oberfläche führen. Alle RF-Verfahren haben den Nachteil eines geringen Wirkungsgrades, hoher Energieverluste bei der elektrischen Anpassung und eines hohen technischen Aufwandes. Insbesondere für großflächige Substrate ist eine homogene Substrat-Vorbehandlung praktisch nicht möglich.

25

30

35

10

15

20

Es ist ebenfalls bekannt, eine Vorbehandlung von Substraten im Vakuum durch den Einsatz von Ladungsträgerquellen zu erreichen. Mittels Elektronenstrahlquellen wird im wesentlichen eine Aufheizung des Substrates und eine Desorption flüchtiger Adsorbatschichten erreicht. Durch den Beschuß von Substraten mit Ionenquellen oder Plasmaquellen können auch nichtflüchtige Oberflächenschichten durch Zerstäuben abgetragen werden (DD 292 028; DE 37 08 717 C2).

Erfolgt der Beschuß der Substrate mit Metallionen (Kadlec et al., Surf. Coat. Technol., 54/55, 1992, 287-296), so wird weiterhin die Bildung einer Mischschicht aus Substratatomen und implantierten Fremdatomen erreicht. Deshalb ist dieser Prozeß auch als "ion mixing" bekannt. Er führt zu sehr guter Haftfestigkeit der anschließend im Vakuum aufgebrachten

Schichten. Allen genannten Strahlverfahren zur Vorbehandlung von Substraten haftet jedoch der Nachteil eines sehr hohen apparativen Aufwandes und damit hoher Kosten an. Das gilt insbesondere für großflächige Substrate.

Für spezielle Anwendungen, z.B. die Vorbehandlung von Polymeroberflächen, ist auch der Einsatz von Mikrowellen-Plasmen bekannt. Mit ihnen wird kein Abtrag von Fremdschichten, sondern eine Veränderung der physikalischen und chemischen Bindungszustände zwischen Substrat- und Schichtmaterial erreicht. Die Wirksamkeit ist extrem materialabhängig und an die chemische Natur von Substrat- und Schichtmaterial geknüpft.

Die Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine zugehörige Einrichtung zur Vorbehandlung elektrisch leitender und nichtleitender Substrate anzugeben, die den technischen Aufwand für die Substrat-Vorbehandlung gegenüber einer Behandlung im RF-Plasma oder mittels Strahlquellen entscheidend verringert. Weiterhin soll die Wirksamkeit der Vorbehandlung erhöht und den Eigenschaften des Substratmaterials sowie der anschließend aufzubringenden Schicht angepaßt werden. Das Verfahren soll problemlos mit dem eigentlichen Vakuumbeschichtungsprozeß kombinierbar sein.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe nach einem Verfahren mit den Merkmalen des Anspruches 1 gelöst. Die erfindungsgemäße Einrichtung ist durch die Merkmale des Anspruches 8 beschrieben. Vorteilhafte Ausgestaltungen beschreiben die Ansprüche 2 bis 7 bzw. 9 bis 12.

Das erfindungsgemäße Verfahren bewirkt, daß das Substrat periodisch wechselnd mit einem Strom beschleunigter Elektronen und Ionen beaufschlagt wird. Das Substrat ist weiterhin permanent der Wechselwirkung mit weiteren Teilchen und Strahlungsquanten eines Plasmas ausgesetzt, insbesondere mit energiereichen Neutralteilchen und Strahlung aus dem Plasma. Die chemische und physikalische Wirkung eines Teils der auftreffenden Ionen wird von der Auswahl des Elektrodenmaterials bestimmt. Die Gegenelektrode besteht vorzugsweise aus dem Material der anschließend aufzubringenden Schicht oder mindestens einer Komponente dieses Schichtmaterials. Es kann weiterhin ein reduzierend wirkendes Gas, z.B. Wasserstoff, während des Vorbehandlungsprozesses in die Vakuumkammer eingelassen werden, welches im Plasma aktiviert bzw. ionisiert wird und durch chemische Reaktionen den Prozeß der Substratvorbehandlung unterstützt. Insgesamt wird durch das Verfahren eine sehr komplexe physikalische und chemische Reaktion auf der Substratoberfläche und im oberflächennahen Bereich des Substrates bewirkt.

30

20

25

5

10

15

25

30

35

Charakteristisch für das Verfahren ist die Eignung für elektrisch leitende und nichtleitende Substrate. Die Frequenz des Polwechsels der Energieeinspeisung sichert, daß eine elektrische Aufladung isolierender Bereiche der Substratoberfläche verhindert wird. Dadurch wird das im Gleichstromplasma auftretende "arcing" vermieden. Weiterhin ist die Frequenz des Polwechsels so bemessen, daß die Ionen des Plasmas während jedes Pulses einen ausreichend hohen Energiebetrag aus dem elektrischen Feld der Entladung übertragen bekommen. Besonders vorteilhaft ist, daß Art und Intensität der bevorzugt auf dem Substrat ablaufenden Elementarprozesse in einfacher Weise durch Einstellung elektrischer Parameter der Energieversorgungseinrichtung ausgewählt werden können. Das gewählte Verhältnis der Pulslängen beider Polungen bestimmt das Verhältnis von Elektronen- und Ionenstrom zum Substrat. Durch Wahl der Entladungsspannung in beiden Polungen wird die Energieverteilung der Elektronen und Ionen festgelegt. Damit wird aktiv darauf Einfluß genommen, in welchem Maße solche Elementarprozesse wie Desorption locker gebundener Adsorbate, Zerstäuben von Fremdschichten, Zerstäuben von Substratmaterial, Erwärmung des Substrates und damit Erhöhung der lateralen Beweglichkeit, Diffusionsvorgänge und Implantation von Elektrodenmaterial in den oberflächennahen Substratbereich ablaufen. Dadurch ist der Vorbehandlungsprozeß nicht nur eine physikalische und/oder chemische Reinigung des Substrates, sondern es werden in gezielter Weise die Haftfestigkeit und die Struktur der aufzubringenden Schicht vorbestimmt.

Es kann auch vorteilhaft sein, besagte Glimmentladung in einem oxidisch wirkenden Gasgemisch zu betreiben. Das gilt vor allem, wenn Substrat- und Schichtmaterial aufgrund ihrer chemischen Natur eine oxidische Bindung eingehen.

Das Verfahren läßt sich besonders vorteilhaft betreiben, wenn die Gegenelektrode im Feld einer speziellen Magnetanordnung - einer an sich bekannten Magnetronanordnung - angeordnet ist. Dadurch kann die Plasmadichte und die Effizienz der Vorbehandlung größenordnungsmäßig gesteigert werden.

In den Fällen, in denen die anschließende Aufbringung einer Schicht durch Magnetron-Zerstäuben erfolgen soll, ist es besonders vorteilhaft, mindestens eine der für die Schichtabscheidung vorgesehenen Zerstäubungsquellen als Gegenelektrode für die Vorbehandlung der Substrate zu nutzen.

Die Einrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht im wesentlichen aus dem Rezipienten, in dem die zu behandelnden Substrate gehaltert sind, der Gegenelektrode, Evakuierungseinrichtung und Stromversorgung. Als Stromversorgung dient ein Wechselspannungserzeuger, dessen Anschlüsse mit dem Substrat und mindestens einer Ge-

PCT/EP96/05032

genelektrode verbunden sind. Weiterhin umfaßt die Einrichtung Mittel zum Einlaß eines Arbeitsgases in die Prozeßkammer sowie zur Druckregelung, wie sie allgemein für Plasmaprozesse bekannt sind.

Es ist zweckmäßig, den Wechselspannungserzeuger als Bipolar-Puls-Generator auszubilden, dessen Pulslängen und/oder Ausgangsspannungen für beide Polungen getrennt einstellbar sind. In vereinfachter Weise kann der Wechselspannungserzeuger auch durch Zusammenschaltung eines Sinusgenerators und einer einstellbaren Gleichspannungsquelle gebildet werden. Durch Überlagerung beider Spannungen kann des Verhältnis von Elektronen- und lonenstrom zum Substrat dem Prozeß angepaßt werden.

Für eine leistungsfähige Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens ist es zweckmäßig, eine wassergekühlte Gegenelektrode vorzusehen.

An zwei Ausführungsbeispielen wird der Gegenstand der Erfindung näher erläutert. In den zugehörigen Zeichnungen zeigen:

Fig. 1: eine Einrichtung zur Vorbehandlung eines elektrisch isolierenden Substrates mit einem Bipolar-Puls-Generator,

Fig. 2: eine Anordnung zur Vorbehandlung eines elektrisch leitenden, partiell oxydierten Substrates mit einem Sinusgenerator.

20

25

30

35

15

In Fig. 1 ist in einer Prozeßkammer 1 ein isolierendes Substrat 2 aus einer Oxidkeramik in einer Halterung 3 angeordnet. Am Anschluß 4 ist an die Prozeßkammer ein bekanntes Vakuumpumpsystem angeschlossen. Mittels eines Regelventils 5 wird ein Argon-Sauerstoff-Gasgemisch mit einem Sauerstoff-Gehalt von 10 vol% in die Prozeßkammer 1 eingelassen und auf einen Druck von 0,5 Pa geregelt. In einem Abstand von 100 mm ist parallel zum Substrat 2 eine Gegenelektrode 6 angeordnet. Sie befindet sich im Magnetfeld einer Magnetspule 7. Die Gegenelektrode 6 besteht aus Edelstahl, die anschließend auf das Substrat 2 abzuscheidende Schicht soll ebenfalls aus Edelstahl bestehen.

Zur Vorbehandlung der Substratoberflächen sind Halterung 3 und somit auch das Substrat 2 und Gegenelektrode 6 potentialfrei und mit den Anschlüssen eines Wechselspannungserzeugers 8, der ein Bipolar-Puls-Generator ist, verbunden. Seine Maximalleistung beträgt 10 kW bei einer maximalen Ausgangsspannung von jeweils 1500 V für jede Polung. Der Wechselspannungserzeuger 8 wird mit einer festen Frequenz des Polwechsels von 50 kHz betrieben. Die Pulslängen für katodische und anodische Polung des Substrates 2 werden im Verhältnis 20:1 eingestellt. Die Ausgangsspannung wird für beide Polungen auf 1200 V einge-

6

stellt. Bei einer Vorbehandlungszeit von 2 Minuten wird ein mittlerer Abtrag von 20 nm am Substrat 2 und eine Temperaturerhöhung um 410 °C erreicht. In einem anschließenden Beschichtungsprozeß wird durch Elektronenstrahlverdampfung auf dem Substrat 2 eine 20 µm dicke Edelstahlschicht extrem hoher Haftfestigkeit und Dichte abgeschieden. Ein Querschliff der beschichteten Substrate 2 zeigt, daß sich im Ergebnis der Substratvorbehandlung eine "Intermixing-Zone" von etwa 200 nm gebildet hat, die neben dem Substratmaterial auch metallische Bestandteile enthält. Sie ist offensichtlich durch Implantation und Diffusion entstanden.

10

15

20

25

30

In Fig. 2 sollen durch reaktives Magnetronzerstäuben metallisch leitende Substrate 2 mit einer 10 µm dicken Titanoxid-Schicht versehen werden. In einer Prozeßkammer 1 sind die Substrate 2 aus Hartmetall auf einem rotierenden Substratträger 11 befestigt. Am Anschluß 4 ist an die Prozeßkammer 1 ein bekanntes Vakuumpumpsystem angeschlossen. Ein Regelventil 5 dient zum Einlaß eines Gasgemisches, welches aus Argon mit einem Gehalt von 5 vol% Wasserstoff besteht. Der Totaldruck wird auf einem Wert von 1 Pa konstantgehalten. In einem mittleren Abstand von 80 mm zum Substratträger 11 sind zwei gegenüberliegende Magnetron-Zerstäubungsquellen 12 mit Titan-Targets 13 angeordnet. Sie dienen auch zum anschließenden Aufbringen der Titanoxid-Schicht durch Magnetron-Zerstäuben. Zur Durchführung der Substrat-Vorbehandlung als Wechselspannungserzeuger wird eine Kombination aus einem Sinusgenerator 14 und einer einstellbaren Gleichspannungsquelle 15 potentialfrei zwischen die Substrate 2 und die durch Parallelschaltung verbundenen Magnetron-Zerstäubungsquellen 12 geschaltet. Somit wirken die Targets der Magnetron-Zerstäubungsquellen 12 als Gegenelektrode für den Vorbehandlungsprozeß. Der Sinusgenerator 14 wird mit einer Frequenz von 50 kHz und einer Ausgangsspannung von 1500 V betrieben. Die Gleichspannungsquelle 15 wird auf einen Wert von 650 V eingestellt. Durch Überlagerung der beiden Spannungen wird erreicht, daß bei katodischer Polung der Substrate 2 sowohl Pulslänge als auch Entladungsspannung wesentlich größer sind als bei anodischer Polung. Bei einer Vorbehandlungszeit von 10 Minuten wird ein mittlerer Abtrag von weniger als 10 nm am Substrat 2 und eine Temperaturerhöhung um 300 °C erreicht. Die nach dieser Vorbehandlung aufgebrachten Zerstäubungsschichten zeichnen sich durch eine sehr hohe Haftfestigkeit aus. Der Scratch-Test ergab bei einer Grenzlast des Gerätes von 30 N keinerlei Schichtablösungen.

#### Patentansprüche

- Verfahren zur Vorbehandlung von Substratoberflächen im Vakuum durch Glimmentladung für eine anschließende Vakuumbeschichtung, **dadurch gekennzeichnet**, daß zwischen dem zu reinigenden Substrat und einer Gegenelektrode, die vorzugsweise aus dem Material oder mindestens einer Komponente der in dem Vakuumbeschichtungsprozeß aufzubringenden Schicht besteht, eine Niederdruck-Glimmentladung derart aufrechterhalten wird, daß das Substrat periodisch abwechselnd als Katode oder Anode der Niederdruck-Glimmentladung wirkt, daß die Frequenz des Polwechsels im Bereich 1 Hz bis 1000 kHz, vorzugsweise 20 bis 50 kHz, eingestellt wird und daß die Pulslängen und/oder die Entladungsspannung in beiden Polungen einzeln eingestellt werden.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Niederdruck Glimmentladung magnetisch, vorzugsweise nach dem Magnetronprinzip, verstärkt wird.
  - 3 Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Niederdruck-Glimmentladung in einem Inertgas, vorzugsweise Argon, aufrechterhalten wird.

20

5

- 4 Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Niederdruck-Glimmentladung in einem reduzierend wirkenden Gasgemisch, welches vorzugsweise Wasserstoff enthält, aufrechterhalten wird.
- Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Niederdruck-Glimmentladung in einem oxidierend wirkenden Gasgemisch, welches vorzugsweise Sauerstoff enthält, aufrechterhalten wird.
- Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Pulslänge bei
   anodischer Polung des Substrates größer als bei katodischer Polung eingestellt wird.
  - Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Pulslänge bei katodischer Polung des Substrates größer als oder gleich groß wie bei anodischer Polung eingestellt wird.

- Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, bestehend aus einem evakuierbaren Rezipienten, in dem die zu behandelnden Substrate gehaltert und mindestens eine Gegenelektrode angeordnet sind, und einer Stromversorgung, dadurch gekennzeichnet, daß die Substrate (2) und die Gegenelektrode (6) potentialfrei angebracht und mit einem Wechselspannungserzeuger (8) verbunden sind.
- Einrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Wechselspannungserzeuger ein Bipolar-Puls-Generator mit getrennt einstellbaren Pulslängen und/oder Ausgangsspannungen für beide Polungen ist.

10

- Einrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Wechselspannungserzeuger (8) aus einem Sinusgenerator (14) und einer einstellbaren Gleichspannungsquelle (15) zusammengeschaltet ist.
- 15 11 Einrichtung nach Anspruch 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der zur nach dem Vorbehandlungsprozeß erfolgenden Vakuumbeschichtung eingesetzten Magnetron-Zerstäubungsquellen (12) als Gegenelektrode geschaltet und wirksam ist.
- 20 12 Einrichtung nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Gegenelektrode wassergekühlt ist.

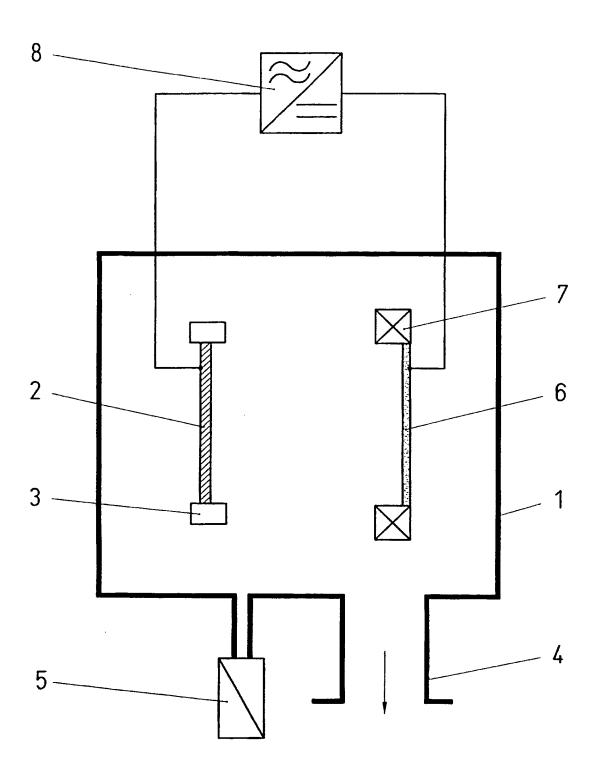


Fig.1

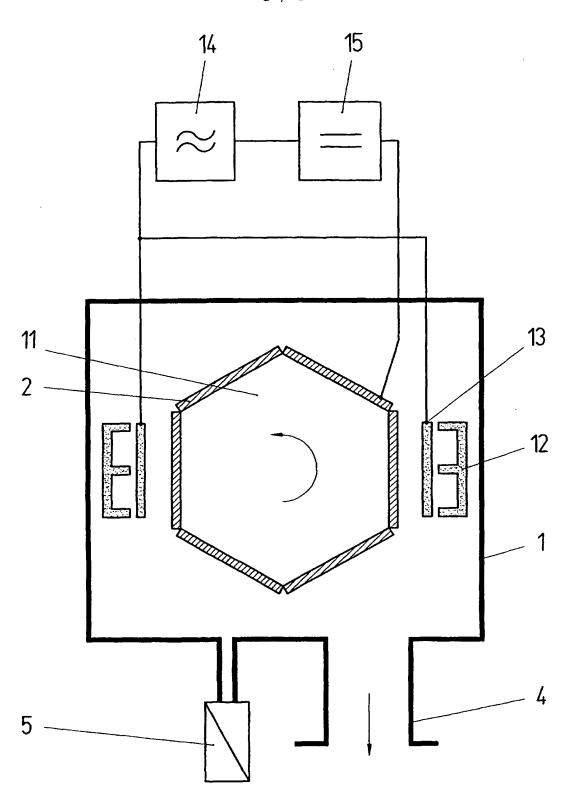


Fig.2

#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 96/05032

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 H01J37/32 C23C14/02 C23C14/35 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C23C H01J B05D IPC 6 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electrome data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Relevant to claim No. Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages DE 195 00 262 C (METAPLAS 1.8 A OBERFLAECHENVEREDELUNGSTECHNIK) 28 September 1995 see claims 1-6; figure 2 DE 42 39 218 A (LEYBOLD AG) 26 May 1994 1-3,5,8, A see claims 1-11; figures 2,3 WO 95 03682 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG 1-3,8,Α 10,11 :KIRCHHOFF VOLKER (DE): RESCHKE JONATHAN) 2 February 1995 see page 1, paragraph 1 see page 5, line 12 - page 6, line 28 EP 0 553 410 A (LEYBOLD AG) 4 August 1993 1,2,5,8, Α 11.12 see claims 1,2; figure 1 -/--Further documents are listed in the continuation of box C. Х Patent family members are listed in annex. Special categories of cited documents: "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention 'E" earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to filing date "I." document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means in the art. document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of mailing of the international search report Date of the actual completion of the international search n 6. 03. 97 25 February 1997 Authorized officer Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Ripswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Hax: (+31-70) 340-3016 Patterson, A

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr al Application No
PCT/EP 96/05032

		PCT/EP 96/05032	
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
lategory *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
4	DE 91 09 503 U (MAGTRON MAGNETO ELEKTRONISCHE GERÄTE) 17 October 1991 see page 9, line 5 - line 20; claim 1	8,9	

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Interr al Application No PCT/EP 96/05032

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19500262 C	28-09-95	DE 29511765 U EP 0725161 A	07-09-95 07-08-96
DE 4239218 A	26-05 <b>-</b> 94	NONE	
WO 9503682 A	02-02-95	DE 4324683 C EP 0710429 A	17-11-94 08-05-96
EP 0553410 A	04-08-93	DE 4202425 A DE 59207812 D JP 5311433 A US 5286360 A	05-08-93 13-02-97 22-11-93 15-02-94
DE 9109503 U	17-10-91	AT 135857 T DE 59205745 D EP 0534068 A ES 2088050 T JP 6113561 A US 5303139 A	15-04-96 25-04-96 31-03-93 01-08-96 22-04-94 12-04-94

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern ales Aktenzerchen
PCT/EP 96/05032

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 H01J37/32 C23C14/02 C23C14/35 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprufstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C23C H01J B05D IPK 6 Recherchierte aber nicht zum Mindestprufstoff gehorende Veroffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Wahrend der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evil. verwendete Suchbegniffe) C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veroffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr. 1,8 DE 195 00 262 C (METAPLAS Α OBERFLAECHENVEREDELUNGSTECHNIK) 28.September 1995 siehe Ansprüche 1-6; Abbildung 2 1-3,5,8, DE 42 39 218 A (LEYBOLD AG) 26.Mai 1994 A siehe Ansprüche 1-11; Abbildungen 2,3 WO 95 03682 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG 1-3,8, A 10.11 ; KIRCHHOFF VOLKER (DE); RESCHKE JONATHAN) 2.Februar 1995 siehe Seite 1, Absatz 1 siehe Seite 5, Zeile 12 - Seite 6, Zeile 28 -/--Siehe Anhang Patentfamilie Weitere Veroffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu X Spatere Veroffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritatsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständrus des der Besondere Kategorien von angegehenen Veröffentlichungen 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist aher nicht als besonders bedeutsam anzuschen ist "I!" alteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindur kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Taugkeit berühend betrachtet werden 1. Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden -γ-soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie Veröffentlichung von besonderer Hedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Täugkeit berühend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Vertindung für einen Fachmann naheliegend ist ausgeführt) \*O' Veroffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Henutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht derse Veröffentlichung, die vor dem internationalien Anmeldedabum, aber nach dem beanspruchken Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist Absendedatum des internationalen Recherchenberichts Datum des Abschlusses der internationalen Recherche n 6. og. 97 25.Februar 1997 Bevollmachtigter Bediensteter Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europaisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rigwijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 Patterson, A

# internationaler recherchenbericht

Intern ales Aktenzeichen
PCT/EP 96/05032

		1017 21 3	6/05032
:.(Fortsetz)	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Categorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komn	nenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
1	EP 0 553 410 A (LEYBOLD AG) 4.August 1993		1,2,5,8,
	siehe Ansprüche 1,2; Abbildung 1		11,12
	DE 91 09 503 U (MAGTRON MAGNETO ELEKTRONISCHE GERÄTE) 17.0ktober 1991 siehe Seite 9, Zeile 5 - Zeile 20; Anspruch 1		8,9
İ			
į			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Interr. vales Aktenzeichen
PCT/EP 96/05032

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19500262 C	28-09-95	DE 29511765 U EP 0725161 A	07-09-95 07-08-96
DE 4239218 A	26-05-94	KEINE	
WO 9503682 A	02-02-95	DE 4324683 C EP 0710429 A	17-11-94 08-05-96
EP 0553410 A	04-08-93	DE 4202425 A DE 59207812 D JP 5311433 A US 5286360 A	05-08-93 13-02-97 22-11-93 15-02-94
DE 9109503 U	17-10-91	AT 135857 T DE 59205745 D EP 0534068 A ES 2088050 T JP 6113561 A US 5303139 A	15-04-96 25-04-96 31-03-93 01-08-96 22-04-94 12-04-94